ÜBER DAS

ELEKTROMOTORISCHE UND KAPILLARE VERHALTEN VON AMALGAMEN

UND DIE

KAPILLARELEKTRISCHEN PHÄNOMENE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

NATURWISSENSCHAFTLICH-MATHEMATISCHEN FAKULTÄT

DER ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT ZU FREIBURG I. BR.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

VORGELEGT VON

ARTUR GOEBEL
AUS SINGEN A. H.

FREIBURG I. BR.
CARITAS-DRUCKEREI.
1913.

Dekan:

Geh. Hofrat Prof. Dr. Stickelberger.

Referent:

Geh. Rat Prof. Dr. Himstedt.

Die kapillarelektrischen Phänomene zeigen, daß eine Beziehung besteht zwischen der Oberflächenspannung eines flüssigen Metalls und der dasselbe unter einem Elektrolyten polarisierenden elektromotorischen Kraft. Die Oberflächenspannung verdünnter Amalgame gegen Lösungen des in dem *Hg* gelösten Metalls hat ein Verhalten gezeigt, welches wesentlich verschieden ist von den Änderungen, welche die Oberflächenspannung des Wassers gegen Luft durch Zusatz von Salzen erfährt, indem die Kapillarkonstanten der Amalgame innerhalb eines engen Konzentrationsgebietes nahezu sprunghafte Änderungen erfahren, während die Oberflächenspannungen von Salzlösungen sich nahezu linear mit dem Salzgehalt ändern.

In der folgenden Abhandlung wird untersucht, ob dieses auffallende Verhalten der Amalgame sein Analogon hat in dem elektromotorischen Verhalten der Amalgame gegen die oben bezeichneten Lösungen[1] und ob eine Beziehung dieser Eigenschaften der Amalgame zu den kapillarelektrischen Phänomenen besteht.

[1] Versuche von Cantor (Wied. Ann. XLVII, 419, 1892) lassen qualitativ ein derartiges Verhalten erkennen.

§ 1.

Messungen des kapillaren Verhaltens von Amalgamen.

Die auf das kapillare Verhalten der Amalgame bezüglichen Größen sind von G. Meyer bestimmt, welcher aus einer elliptischen Öffnung am unteren Ende eines etwa 25 cm langen Glasrohres nacheinander *Hg* und Amalgame in die Lösungen der Elektrolyte einströmen ließ und bei stets derselben Druckhöhe die Wellenlänge der Schwingungen maß, welche die Oberfläche des Strahles unter dem Einfluß der Oberflächenspannung und der Ausströmungsgeschwindigkeit ausführte. Die gemessenen Kapillaritätskonstanten bezogen sich auf die beständig erneuerte Oberfläche des ausfließenden Strahles, dessen Zerreißpunkt im Inneren der Lösung lag. Sämtliche Beobachtungen sind in Tabelle I zusammengestellt. Die durch * gekennzeichneten Resultate sind bereits publiziert[1], den Rest übergab mir G. Meyer zur Veröffentlichung.

Die Tabelle I enthält die Werte der Oberflächenspannungen von verschieden konzentrierten *Na-*, *K-*, *Rb-*, *Li-*, *Zn*-Amalgamen in Lösungen von $Na_2SO_4 \frac{n}{1}$, $K_2SO_4 \frac{n}{1}$, $Rb_2SO_4 \frac{n}{10}$, $Li_2SO_4 \frac{n}{1}$, $ZnSO_4$ $2-n$. Die ersten Kolumnen der Tabelle enthalten die Konzentrationen der Amalgame, die zweiten die Werte α der Ober-

[1] G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie LXX, 315, 1909.

flächenspannungen, wenn diejenige von *Hg* in der betreffenden Lösung gleich 100 gesetzt wird. Das Kurvensystem I, Tafel II, gibt eine graphische Darstellung der Tabelle I. Die Konzentrationen der Amalgame sind dabei als Abszissen, die Oberflächenspannungen als Ordinaten abgetragen, deren positive Richtung nach oben weist.

§ 2.

Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens von Amalgamen.

Das elektromotorische Verhalten einer beständig erneuerten Oberfläche wurde an *Hg* und Amalgamstrahlen bestimmt, welche man nacheinander aus einer Tropfelektrode — gebildet aus einer in eine Spitze mit kapillarer Öffnung ausgezogenen Röhre, an deren oberes Ende ein Kugeltrichter angeblasen war — unter der Lösung von Elektrolyten so ausfließen ließ, daß die Ausflußöffnung unter der Oberfläche und der Zerreißpunkt im Innern der Lösung lag. Leitende Verbindung mit dem *Hg* oder Amalgam in der Röhre gestattete ein in diese kurz über der Kapillaren eingeschmolzener *Pt*-Draht. Die Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens wurde an denselben Amalgamen und in denselben Lösungen vorgenommen, wie diejenige des kapillaren Verhaltens. Gemessen wurde die Potentialdifferenz des ausfließenden *Hg*- oder Amalgamstrahls in der Flüssigkeit gegen eine Normalelektrode mit Hilfe eines Quadrantelektrometers. Die Normalelektrode bestand aus *Hg*, über welches festes Hg_2SO_4 und mit diesem gesättigte Metallsalzlösung geschichtet war. Letztere war dieselbe wie diejenige, in welcher der Strahl ausfloß. Aus den Messungen wurden die Potentialdifferenzen berechnet zwischen dem Amalgamstrahl und einem *Hg*-Strahl in derselben Lösung dadurch, daß man von den gemessenen Potentialdifferenzen der Amalgamstrahlen gegen die

Normalelektrode diejenige des *Hg*-Strahles in derselben Lösung gegen die Normalelektrode abzog.

Die auf diese Weise erhaltenen Werte sind in Tabelle II enthalten, deren erste Kolumnen die Konzentration der Amalgame, deren zweite die Werte der Potentialdifferenzen *Hg*-Strahl gegen Amalgamstrahl enthalten[1]. Das Kurvensystem II, Tafel II, gibt eine graphische Darstellung der Tabelle II. Die Konzentrationen der Amalgame sind als Abszissen, die elektromotorischen Kräfte als Ordinaten aufgetragen, deren positive Richtung nach unten weist.

§ 3.

Resultate.

Die Tabellen und Kurven ergeben folgendes:

Li und *Zn* bewirken beide schon in kleinen Mengen eine Verminderung der Oberflächenspannung des *Hg*, und zwar *Li* sehr stark, *Zn* in geringem Maße. Von *Na, K, Rb* haben die ersten Zusätze keinen oder nur geringen Einfluß, und zwar kann man *Na* bis zu einer Konzentration von 0,0004 %, *K* bis zu einer Konzentration von 0,0006 %, *Rb* bis zu einer solchen von 0,0028 % dem *Hg* zufügen, ohne daß dabei die Oberflächenspannung wesentlich verändert wird. Die Mengen an Metall, die keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung ausüben, sind also um so größer, je größer das Atomgewicht des Metalls ist. Überschreitet man diese Mengen, so findet innerhalb eines engen beim *Na* zwischen 0,0004 % und 0,0009 %, beim *K* zwischen 0,0006 % und 0,0014 %, beim *Rb* zwischen 0,0028 % und 0,0033 % liegenden Konzentrationsintervalls ein plötzlicher Abfall der Oberflächenspannung statt. Bei weiterem Metallzusatz ist die Abnahme wieder eine langsame.

[1] Darstellung und Bestimmung der Konzentration der Amalgame siehe § 7.

Analog läßt sich die Veränderung des elektromotorischen Verhaltens von *Hg* durch Zusatz der Metalle beschreiben. Schon die geringsten Spuren von *Li* und *Zn* im *Hg* sind elektromotorisch wirksam, und zwar wirkt *Li* stärker als *Zn*. Dagegen haben die ersten Zusätze von *Na*, *K*, *Rb* keinen oder nur geringen Einfluß. Um eine Wirkung zu erzielen, muß man mit dem Atomgewicht wachsende Mengen dieser Metalle dem *Hg* zusetzen, und zwar vom *Na* mehr als 0,0003 %, vom *K* mehr als 0,0008 % und vom *Rb* mehr als 0,0026 %. Innerhalb eines engen Konzentrationsintervalls, das beim *Na* zwischen 0,0003 % und 0,0007 %, beim *K* zwischen 0,0008 % und 0,001 %, beim *Rb* zwischen 0,0026 % und 0,0036 % liegt, ändert sich das elektromotorische Verhalten sprungweise, bei weiterem Metallzusatz dagegen nur langsam. Die Konzentrationen, zwischen denen die sprungweise Änderung des elektromotorischen Verhaltens stattfindet, sind nahe die nämlichen wie diejenigen, zwischen denen die sprungweise Änderung der Oberflächenspannung erfolgt. Die vorhandenen geringen Abweichungen darf man wohl den Schwierigkeiten der Messungen zuschreiben. Zusätze von *Na*, *K*, *Rb* zum *Hg* in solcher Konzentration, daß sie elektromotorisch nicht wirksam sind, üben auch auf die Kapillarkonstante des *Hg* keinen Einfluß aus. Zwischen dem elektromotorischen und kapillaren Verhalten dieser Amalgame besteht also ein weitgehender Parallelismus.

Ein Argument dafür, daß das kapillare und elektromotorische Verhalten der Amalgame durch die zugegesetzten Metalle bedingt ist und nicht etwa von irgendwelcher Einwirkung auf den Elektrolyten abhängt, liefern die Versuche von F. Schmidt[1], der die Oberflächenspannung dieser Amalgame im Vakuum maß.

[1] Fr. Schmidt, Diss. Freiburg i. Br. 1911.

Durch Zusatz von *Li* und *Zn* erhielt er bei den ersten Mengen eine Einwirkung auf die Oberflächenspannung des *Hg*. Dagegen hatten die ersten Zusätze von *Na*, *K*, *Rb* keinen Einfluß. Eine sprungweise Änderung erfolgte beim *Hg Na* zwischen 0,0002 % und 0,002 %, beim *Hg K* zwischen 0,0007 % und 0,007 %, beim *Hg Rb* zwischen 0,003 % und 0,008 %. Bei weiterem Metallzusatz änderte sich die Oberflächenspannung nur allmählich. Der Beginn des Sprunges liegt genau bei denselben Konzentrationen, bei denen der Sprung in den Kurvensystemen I und II einsetzt, während eine Übereinstimmung der dem Endpunkt des Sprunges zugehörenden Konzentrationen nicht mit derselben Genauigkeit nachzuweisen ist, weil die Intervalle der von Schmidt gewählten Konzentrationen zu groß sind. Es herrscht also Parallelismus zwischen dem kapillaren Verhalten von *Na*-, *K*-, *Rb*-Amalgamen in Lösungen und dem im Vakuum sowohl bezüglich der Art des Einflusses, den das zugesetzte Metall hervorruft, als auch des Konzentrationsintervalls, in dem die plötzliche Änderung der Oberflächenspannung stattfindet.

Vorliegende Messungen geben Anlaß zu einem Vergleich mit Beobachtungen von A. Oberbeck[1]. Dieser schlug verschiedene Metalle, darunter *Zn* und *Cd*, durch Elektrolyse auf *Pt* nieder. Nach Ablauf der Elektrolyse löste sich das Metall allmählich wieder auf. Oberbeck maß nun während dieser Zeit von Minute zu Minute die elektromotorische Kraft Metall/Elektrolyt/Metall und fand, daß bei den ersten Messungen die elektromotorische Kraft konstant blieb, daß sie dann innerhalb einer kurzen Zeit stark abnahm und schließlich wieder langsam sich dem Wert Null näherte. Oberbeck zog aus seinen Messungen Schlüsse auf die Dicke der abgeschiedenen Metallschicht in dem Zeitpunkt, in dem die plötzliche

[1] Oberbeck, Wied. Ann. XXXI, 337, 1887.

und starke Abnahme der elektromotorischen Kraft beginnt. Das elektromotorische Verhalten der auf *Pt* abgeschiedenen Metalle ist also ein ähnliches, wie das elektromotorische Verhalten von Alkalimetallen, die in *Hg* gelöst sind, nämlich: keine Wirkung unterhalb einer bestimmten Konzentration, in einem kleinen Intervall oberhalb dieser eine starke Wirkung, welche bei weiterer Zunahme der Konzentration in eine langsame Veränderung übergeht.

Die auffallende, starke und plötzliche Abnahme der elektromotorischen Kraft des Metalls schreibt Oberbeck dem Umstand zu, daß die Dicke der Metallschicht schließlich so klein wird, daß nicht nur diese, sondern auch die Molekularkräfte des *Pt*, die durch diese dünne Metallschicht wirken können, auf die elektromotorische Kraft einen Einfluß haben, und benutzt diese Beobachtung zu einer Bestimmung der Wirkungssphäre der Moleküle. Der Vergleich mit den Messungen des elektromotorischen Verhaltens von Amalgamen läßt jedoch für die von Oberbeck beobachteten Phänomene die Erklärung als möglich erscheinen, daß gerade so wie bei diesen das Metall in *Hg*, ebenso bei den Versuchen von Oberbeck das Metall in *Pt* bei den ersten Ausscheidungen gelöst wird, und daß die Lösung von Metall in *Pt* sich elektromotorisch ähnlich wie eine Lösung von Alkalimetall in *Hg* verhält, deren Verhalten wohl nicht auf verschiedene Dicken von Metallschichten zurückgeführt werden kann.

§ 4.

Ladungs- und Leitungsstromtheorie der kapillarelektrischen Phänomene.

Aus den am Kapillarelektrometer beobachteten Erscheinungen ist bekannt, daß in vielen Fällen kathodische Polarisation eines in die Lösung eines Elektrolyten eintauchenden *Hg*-Meniskus eine Veränderung

der Oberflächenspannung des *Hg*-Meniskus gegen den Elektrolyten hervorruft, welche von der angelegten polarisierenden Kraft abhängt. Geometrisch wird der Zusammenhang zwischen polarisierender Kraft und Oberflächenspannung dargestellt durch die Oberflächenspannungskurve, indem man die polarisierenden Kräfte als Abszissen und die zugehörigen Oberflächenspannungen als Ordinaten aufträgt. Diese Kurve besteht in vielen Fällen aus einem aufsteigenden und einem absteigenden Aste, welche in einem Maximum zusammenstoßen. Die Entstehung dieser Kurve wird durch zwei Theorien erklärt:

1. die Ladungsstromtheorie,
2. die Leitungsstromtheorie.

Die erstere Theorie faßt die Grenzschicht *Hg*/Elektrolyt als einen Kondensator auf, der durch die polarisierende Spannung geladen wird; die Veränderung der Oberflächenspannung wird durch die statische Wirkung der zugeführten Ladung hervorgebracht. Die Theorie führt zu der Konsequenz, daß zwischen der zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierten *Hg*-Fläche und dem Elektrolyten kein Potentialsprung besteht. Auf diesen Schluß sind die Methoden gegründet, mittels Tropfelektroden eine metallische Verbindung mit einem Elektrolyten ohne Potentialsprung herzustellen und einzelne Potentialsprünge zwischen einem Metall und einem Elektrolyten zu messen. Aus diesen Konsequenzen erklärt sich das Interesse, welches zeitweise der Theorie des Kapillarelektrometers entgegengebracht wurde.

Die Leitungsstromtheorie geht von den Tatsachen aus, daß 1. am Meniskus des Kapillarelektrometers sich stets *Hg*-Salz bildet und in dem Elektrolyten auflöst und 2. der Zusatz von *Hg*-Salz zum Elektrolyten die Oberflächenspannung des *Hg* gegen den Elektrolyten vermindert. Bei kathodischer Polarisation eines *Hg*-

Meniskus in einem *Hg*-Salz haltenden Elektrolyten wird am Meniskus *Hg* ausgefällt, die Konzentration des *Hg*-Salzes vermindert, die Oberflächenspannung vermehrt und der aufsteigende Ast der Oberflächenspannungskurve erzeugt. Die angelegte polarisierende Spannung wird längs des aufsteigenden Astes im Gleichgewicht gehalten durch die elektromotorische Kraft des Konzentrationselementes *Hg*-Meniskus/Elektrolyt mit wenig *Hg*-Salz/Elektrolyt mit viel *Hg*-Salz/große *Hg*-Fläche. Die Theorie lehrt ferner, daß die Konzentration des *Hg*-Salzes am Meniskus und im Inneren des Elektrolyten eine verschiedene ist und daß das *Hg*-Salz am Meniskus kondensiert wird[1]. Der absteigende Ast entsteht dadurch, daß bei Polarisation mit Spannungen, welche die dem Maximum zugehörige elektromotorische Kraft überschreiten, aus dem Elektrolyten Metall abgeschieden wird, welches mit dem *Hg* des Meniskus ein Amalgam bildet. Dieses Amalgam besitzt entweder eine geringere oder eine größere Oberflächenspannung als das zum Maximum der Oberflächenspannung polarisierte *Hg*, und infolgedessen entsteht eine Oberflächenspannungskurve, welche im ersten Fall einen aufsteigenden und einen absteigenden Ast und damit ein Maximum der Oberflächenspannung, im zweiten Fall nur einen aufsteigenden Ast besitzt[2]. Längs des absteigenden Astes wird die angelegte Polarisationsspannung im Gleichgewicht gehalten durch die Spannung des Elementes Amalgam/Elektrolyt/*Hg*.

Nach Erörterungen von G. Meyer[3] ist nicht nur auf dem aufsteigenden, sondern in sehr geringer Konzentration auch auf dem absteigenden Aste *Hg*-Salz

[1] Warburg, Wied. Ann. XLI, 1, 1890.

[2] Auf das Kapillarelektrometer Hg/H_2SO_4 lassen sich diese Betrachtungen nicht anwenden, weil ein *H*-Amalgam noch nicht dargestellt ist.

[3] G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie LXX, 323, 1909.

vorhanden. Über die Potentialdifferenz *Hg*|Elektrolyt sagt diese Theorie nichts aus und führt vor allem nicht zu dem Schlusse, daß im Maximum der Oberflächenspannungskurve die Potentialdifferenz zwischen *Hg* und Elektrolyt den Wert Null hat. Die bis jetzt angestellten Betrachtungen gehen nur davon aus, daß der absteigende Ast der Bildung von Amalgamen seinen Ursprung verdankt; unbekannt ist, welche Konzentrationen von Amalgam auf dem absteigenden Aste vorkommen, bei welchen polarisierenden Kräften die Amalgambildung beginnt. Krüger[1] sucht nachzuweisen, daß bei Polarisation von *Hg* in einer Lösung von *KCNS* die Bildung des *Hg K* erst bei Polarisationen eintritt, welche die dem Maximum der Oberflächenspannung zugehörende erheblich überschreiten.

Im folgenden wird versucht festzustellen, wie hoch der Gehalt des Elektrolyten an *Hg*-Salz in der Umgebung des Meniskus ist, bei welchen polarisierenden Kräften die Amalgambildung beginnt, und wie hoch die Amalgamkonzentrationen an verschiedenen Punkten der Oberflächenspannungskurve sind.

Zu diesem Zwecke wurden die Oberflächenspannungskurven des *Hg* und verschieden konzentrierter Amalgame in verschiedenen Salzlösungen festgestellt durch Messung der absoluten Werte der Oberflächenspannungen an *Hg*- bzw. Amalgamtropfen, die aus einer kreisförmigen Öffnung in horizontaler Ebene ausgepreßt wurden[2].

§ 5.

Apparatur.

Zur Herstellung des Tropfens diente der in Figur 1, Tafel I, gezeichnete Apparat. Der lange und weite

[1] F. Krüger, Zeitschr. f. physik. Chemie, XLV, 1, 1903.

[2] Diese Methode wurde zum ersten Male von A. König (Wied. Ann. XVI, 1, 1882) und dann von G. Meyer (Wied. Ann. LIII, 845, 1894) angewandt.

Schenkel B der U-förmigen Röhre [1] war mit dem kurzen Schenkel *A* durch eine Glasröhre *C* verbunden. Der kurze Schenkel war am Ende becherförmig erweitert und endigte in eine ebene Platte *J*, die Tropfenplatte, in welche eine konische Öffnung eingeschliffen war. Die Horizontierung dieser Platte geschah dadurch, daß eine planparallele Glasplatte darauf gelegt und mit Libelle horizontal gestellt wurde. Der ganze Apparat wurde in einen Glastrog *G* aus Spiegelglasplatten eingesetzt, durch das Rohr bei *B* mit *Hg* oder Amalgam gefüllt, dann der Boden des Troges mit einer Schicht *Hg* bedeckt und hierauf so viel von dem Elektrolyten eingegossen, daß die Platte *J* noch mehrere Millimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche sich befand, während das Rohr *B* aus derselben herausragte. In das Rohr *B* wurde ein unten zugeschmolzenes Glasrohr *R* eingeführt. Dieses ließ sich mit Hilfe der Schraubenspindel *S* in einem durchbohrten Kork *K* so bewegen, daß bei *A* aus der konischen Öffnung ein Tropfen *Hg* oder Amalgam austrat.

Der Krümmungsradius im Scheitel dieses Tropfens ergab sich durch Ausmessung des Spiegelbildes eines Objekts von bekannter Größe. Als Objekt diente ein mit Bleistift auf eine mattgeschliffene Glasscheibe *P* aufgezeichnetes Quadrat mit einer durch die Mitte zweier gegenüberliegender Seiten gehenden Transversalen. Diese Objektplatte wurde in horizontaler, durch eine Libelle kontrollierter Lage über dem Tropfen durch ein Stativ festgehalten, und zwar so, daß die Objektzeichnung die dem Tropfen zugekehrte Unterseite der Platte bildete. In der Mitte des Quadrates befand sich eine kreisförmige Öffnung *O* in der Objektplatte, durch welche mittels eines Mikroskops *Q* mit Okularmikrometer das Bild im Tropfen beobachtet

[1] Diese war von früheren Untersuchungen von G. Meyer (Wied. Ann. LIII, 845, 1894) noch vorhanden.

wurde. Der Tubus des Mikroskops war ausgerüstet mit einem Leitzschen Okular Nr. 5 mit hundertteiligem Mikrometer und Objektiv Nr. 1 mit Quinckescher Kathetometerlinse. Die Achse des Mikroskops war vertikal gerichtet. Der Mittelpunkt der Tropfenöffnung und des Objektes lagen in dieser Achsenrichtung. Die richtige Lage dieser Apparatteile wurde durch ein Kathetometer geprüft, welches so aufgestellt war, daß das Fadenkreuz im Fernrohr bei der Bewegung den Faden eines Lotes nicht verließ. Die Beleuchtung des Objekts geschah durch eine elektrische Glühlampe.

Der *Hg*- oder Amalgamtropfen, dessen Oberflächenspannung bestimmt werden sollte, wurde so weit aus der Tropfenöffnung ausgepreßt, bis das im Tropfen gesehene Spiegelbild des auf die Objektplatte gezeichneten Quadrats seinen kleinsten Wert annahm. Die äquatorialen Elemente des Tropfens stehen alsdann senkrecht zur Tropfenplatte. Der Minimalwert der Bildgröße der durch das Quadrat gehenden Transversalen wurde durch das Okularmikrometer (ein Mikrometerteil = 0,0775 mm) gemessen.

In das *Hg* auf dem Grunde des Troges reichte durch die Flüssigkeit hindurch ein *Pt*-Draht *L* und war, soweit er durch die Flüssigkeit ging, in ein Glasrohr eingeschmolzen. Ein zweiter *Pt*-Draht *M* tauchte durch den Schenkel *B* in das zur Erzeugung des Tropfens dienende *Hg* oder Amalgam.

Der Glastrog war durch einen Heber F_1 verbunden mit einem Becherglas *U* und dieses wieder durch einen Heber F_2 mit einer Normalelektrode *V*. Diese bestand aus *Hg*, das von festem *Hg*-Salz und einem mit diesem *Hg*-Salz gesättigten Elektrolyten überschichtet war. Letzterer und die Lösung im Becherglas stimmten mit derjenigen im Glastrog überein. Das *Hg*-Salz war von derselben Säure wie dieser Elektrolyt.

§ 6.

Polarisation des Tropfens.

Der Tropfen wurde mit verschiedener Spannung dadurch polarisiert, daß man einen Akkumulator *D* durch einen Widerstand *W* schloß und von den Endpunkten veränderlicher Teilwiderstände desselben an die beiden *Pt*-Drähte *L* und *M* abzweigte. Gemessen wurde die Potentialdifferenz zwischen dem polarisierten Tropfen und der Normalelektrode nach der Kompensationsmethode. Als kompensierende Säule diente ein Akkumulator *Z*, dessen elektromotorische Kraft durch Kompensation eines Westonelementes bekannt wurde. Als Abszissen der Oberflächenspannungskurven wurden dann die Werte genommen, welche sich aus vorstehenden Messungen ergaben, wenn man das Potential des unpolarisierten Tropfens gegen die Normalelektrode gleich Null setzte.

§ 7.

Darstellung der Amalgame und Lösungen.

Das *Zn-, Cd-, Pb*-Amalgam wurde dargestellt, indem man eine gewogene Menge *Zn, Cd, Pb* mit einer gewogenen Menge *Hg* in ein Glasrohr brachte, dieses mit der Wasserstrahlpumpe evakuierte, dann abschmolz und hierauf das Gemisch einige Zeit sieden ließ. Die Konzentrationen dieser Amalgame wurden aus den zur Darstellung verwendeten Gewichten des Metalls und des *Hg* berechnet.

Das *Na-, K-, Rb-, Li*-Amalgam wurde auf dieselbe Weise in einer Glasröhre durch Lösen von festem hochhaltigem Amalgam in dem *Hg* dargestellt. Der Gehalt der Amalgame an Alkalimetall ließ sich dadurch bestimmen, daß man aus einer gewogenen Menge des Amalgams durch Überschichten mit einer gemessenen Menge $\frac{1}{20}$ — norm. *HCl* das Alkalimetall extrahierte

und die Menge des Alkalimetalls durch Zurücktitrieren mit $\frac{1}{20}$ — norm. Barytwasser ermittelte.

Die spezifischen Gewichte der Amalgame ergaben sich durch Rechnung unter der Voraussetzung, daß sich das spezifische Volumen des Amalgams additiv zusammensetzt aus den spezifischen Voluminibus der Komponenten.

Doppelt normale $ZnSO_4$-, $CdSO_4$-, $Pb(C_2H_3O_2)_2$[1]- und 1-normale Na_2SO_4-Lösungen wurden mit Hg_2SO_4 bzw. $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ gesättigt dadurch, das man überschüssiges Hg-Salz in die Flüssigkeit brachte und lange Zeit mittels eines von einem Elektromotor betriebenen Rührers rührte und schließlich filtrierte. Die Menge des in Lösung gegangenen Hg_2SO_4 fand man durch Ausfällen mit $NaCl$-Lösung und Wägen des gefällten Hg_2Cl_2-Niederschlags. Aus der $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösung fällte man das Hg aus durch Einbringen einer gewogenen Menge Kupferwolle. Aus der Gewichtszunahme der mit Alkohol gewaschenen, in gelinder Wärme getrockneten Kupferwolle ließ sich der Gehalt der $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösung an $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ ermitteln. Die Lösungen von $ZnSO_4$, $CdSO_4$, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, Na_2SO_4 waren in bezug auf das Hg-Salz $2{,}53 \cdot 10^{-3}$, $1{,}66 \cdot 10^{-3}$, $0{,}28 \cdot 10^{-3}$, $2{,}80 \cdot 10^{-3}$ normal. Lösungen mit verschiedenem Gehalt an Hg-Salz erhielt man durch Mischen der mit demselben gesättigten Lösungen mit ebensolchen gleicher Konzentration ohne Hg-Salz.

Die spezifischen Gewichte der Lösungen stellte man mit einer Westphalschen Wage, die Brechungsexponenten durch ein Pulfrichsches Totalrefraktometer fest.

[1] Das in der $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösung entstandene basische Salz wurde durch Zusatz von Essigsäure wieder in Lösung gebracht.

§ 8.

Messung und Berechnung der Oberflächenspannungen.

Es bedeute (vgl. Fig. 1 und 2, Tafel I):

$2X$ = inneren Durchmesser der konischen Öffnung in der Tropfenplatte *I*. Größe desselben war 8,690 mm und bei einem zweiten, in wenigen Fällen gebrauchten Apparat 5,409 mm,

$2p$ = 60,626 mm = Größe der als Objekt dienenden Transversalen auf der Platte *P*,

u = 17,4 mm = Entfernung des ersten Hauptpunktes H_1 des Objektivs von der durch die vordere Linsenfassung *l* gelegten Ebene, gemessen nach der von Gauß[1] gegebenen Methode (Brennweite = 76,7 mm),

e = 161,2 mm = Einstellweite des Mikroskops, d. h. Entfernung des deutlich gesehenen Objekts von dem ersten Hauptpunkt,

d = Entfernung des Tropfenscheitels *t* von der Flüssigkeitsoberfläche *o*,

r = Entfernung des Tropfenscheitels *t* vom vorderen Objektivrand *l*,

s = Entfernung der Flüssigkeitsoberfläche *o* von dem Objekt *P*,

$f = u + r$ = Entfernung des Tropfenscheitels *t* vom ersten Hauptpunkt H_1,

$2q$ = Bildgröße,

n = Brechungsexponent der Lösung über dem Tropfen,

x = Senkrechte auf die Tropfenachse von dem Punkte *P'*, an dem der von dem äußersten Punkte *P* des Objekts ausgehende Lichtstrahl reflektiert wird,

b = Krümmungsradius im Scheitel des Tropfens,

σ = Unterschied der spezifischen Gewichte der Flüssig-

---

[1] Gauß Werke, V, 266. Göttingen 1867.

keit und des zur Herstellung des Tropfens dienenden *Hg* oder Amalgams,

T = Oberflächenspannung des Tropfens gegen die Flüssigkeit.

Es gelten dann nach Figur 2 die von G. Meyer[1] benutzten Formeln:

(1) $tg\gamma = \frac{q}{e}$

(2) $\frac{sin\gamma}{sin\gamma'} = n$ (3) $\frac{sin\delta}{sin(\gamma' + 2\varphi)} = n$

$x = (f - d)\ tg\gamma + [d + b\ (1 - cos\varphi)]\ tg\gamma'.$

Da $cos\varphi$ nahe gleich 1 ist, kann man setzen:

(4) $x = (f - d)\ tg\gamma + d\ tg\gamma'$

(5) $p - x = d\,tg\,(\gamma' + 2\varphi) + s\,tg\,\delta.$

Die Größen d, s, r ermittelte man mit einem Kathedometer bis auf 0,1 mm genau. Mit Hilfe der Formeln bestimmte man mittels X den Krümmungsradius b und eine Zahl β nach den Tafeln von Bashforth und Adams[2], woraus sich nach der Formel $T = \frac{\sigma \cdot b^2}{\beta}$ die Oberflächenspannung in $\frac{mgr}{mm}$ ergab.

§ 9.
Resultate und Folgerungen.

Nach der beschriebenen Methode sind gemessen worden die Oberflächenspannungen von *Hg* mit zunehmender kathodisch polarisierender Kraft in Lösungen von $ZnSO_4$ 2*n*, $CdSO_4$ 2*n*, $Pb(C_2H_3O_2)_2$ 2*n*, $Na_2SO_4\frac{n}{1}$, $K_2SO_4\frac{n}{1}$, $Rb_2SO_4\frac{n}{10}$, $Li_2SO_4\frac{n}{1}$ und in den ersten vier Lösungen auch nach Zusatz von *Hg*-Salz. Die Resultate sind in Tabelle III bis XIII zusammengestellt, deren erste Kolumnen die polarisierenden Kräfte in Volt, deren zweite die Oberflächenspannungen T in

[1] G. Meyer, Wied. Anm. LIII, 845, 1894.

[2] Bashforth and Adams, An attempt to test the theories of capillary actions. Cambridge 1883.

$\frac{mgr}{mm}$ enthalten. Die Kurvensysteme III und IV, Tafel III und IV, geben die graphischen Darstellungen.

Eine zweite in der Tabelle XIV enthaltene Messungsreihe ergab die Oberflächenspannungen T von *Hg* ohne Polarisation in den drei erstgenannten Lösungen bei verschiedenem Gehalt an *Hg*-Salz; c bedeutet die Normalität der Lösungen in bezug auf das *Hg*-Salz.

Drittens wurden bestimmt die Oberflächenspannungen von verschieden konzentriertem *Hg Zn*, *Hg Cd* und *Hg Pb* gegen die 2-norm. $ZnSO_4$-, $CdSO_4$- und $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösungen ohne *Hg*-Salzgehalt. Tabelle XV enthält die Resultate[1].

Die dem Maximum der Oberflächenspannung zugehörende Polarisationsspannung ermittelte man nach dem Vorgange von Rothmund[2] aus den Oberflächenspannungskurven, welche aus einem aufsteigenden und einem absteigenden Aste bestehen, indem man in verschiedener Höhe Abszissen zog, das zwischen die Kurvenäste fallende Stück halbierte und die Halbierungspunkte durch eine Linie verband. Die Abszisse des Schnittpunktes dieser Linie mit der Oberflächenspannungskurve ist die dem Maximum zugehörende Polarisationsspannung. Den zwischen dem Beginn, der Polarisation Null entsprechenden Punkt, und dem Maximum liegenden Teil der Oberflächenspannungskurve nennt man den aufsteigenden Ast, den zwischen dem Maximum und dem Endpunkte des starken Abfalls zur Abszissenachse liegenden Teil, von dem aus die Ober-

[1] Die in Tabelle XV zusammengestellten Resultate für *Hg Zn* sind nicht vergleichbar mit den Messungen von G. Meyer (Zeitschrift für physik. Chemie LXX, 321, 1909); denn letztere waren an der Oberfläche eines schnell fließenden Amalgamstrahles vorgenommen, und es bestand kein Gleichgewicht zwischen dem im *Hg* gelösten *Zn* und dem *Hg*-Salz, während dieses Gleichgewicht bei vorliegenden Messungen vorhanden war.

[2] Zeitschrift für physik. Chemie XV, 12, 1894.

flächenspannungskurve der Abszissenachse nahe parallel verläuft, den absteigenden Ast.

Aus den Tabellen und Kurven ergibt sich folgendes:

Kathodische Polarisation von *Hg* in $ZnSO_4$-Lösung liefert einen aufsteigenden und einen absteigenden Ast der Oberflächenspannungskurve und führt stets zu demselben maximalen Wert der Oberflächenspannung von rund 42 $\frac{mgr}{mm}$, unabhängig davon, ob *Hg*-Salz im Elektrolyten gelöst ist oder nicht. Polarisiert man *Hg* in $CdSO_4$- und $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösung kathodisch, so erhält man nur einen aufsteigenden Ast der Oberflächenspannungskurve. Bis zu Polarisationsspannungen in $CdSO_4$-Lösung von 0,676 Volt, in $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösung von 0,408 Volt, nimmt die Oberflächenspannung zu bis rund 44 $\frac{mgr}{mm}$ bzw. 40 $\frac{mgr}{mm}$. Diese Werte bleiben bei Anlegung höherer Spannungen in beiden Fällen konstant. Derselbe konstante Wert wird erreicht, einerlei, ob dem Elektrolyten *Hg*-Salz zugesetzt ist oder nicht.

Die Oberflächenspannungskurven von *Hg* in Lösungen der Alkalisalze haben alle den gleichen Charakter. Sie steigen an bis zu den in Tabelle IX bis XIII verzeichneten Maximalwerten und fallen steil ab bis zu Werten der Oberflächenspannung, welche kleiner sind als der dem Anfangspunkt der Kurve zukommende. Der Maximalwert von rund 44,5 $\frac{mgr}{mm}$ in Na_2SO_4-Lösung ist von dem *Hg*-Salzgehalt der Lösung unabhängig. Die übrigen Alkalilösungen sind in dieser Richtung nicht untersucht.

Die Möglichkeit der Beobachtung ist dadurch begrenzt, daß durch das infolge kathodischer Polarisation abgeschiedene und im *Hg* gelöste *Zn* der zur Beobachtung dienende Tropfen steif und damit unbeweglich wird, oder daß in den Lösungen der Alkalisalze infolge der schließlich auftretenden H_2-Entwicklung am *Hg*-Meniskus die Beobachtung gehemmt wird.

Die Änderung der Oberflächenspannungen, die den aufsteigenden Ästen entspricht, die als Länge der aufsteigenden Äste bezeichnet werden soll, ist von dem *Hg*-Salzgehalt abhängig. Da Zusatz von *Hg*-Salz zum Elektrolyten eine Verminderung der Oberflächenspannung hervorruft, beginnt der aufsteigende Ast in den mit *Hg*-Salz gesättigten Lösungen bei einem kleineren Wert der Oberflächenspannung als in den von *Hg*-Salz freien Lösungen.

Die Oberflächenspannungskurven in den mit *Hg*-Salz gesättigten Lösungen zeigen den geradlinigen Anstieg, auf den G. Meyer[1] zuerst hingewiesen hat. Diese Erscheinung wird dadurch erklärt, daß die Konzentration des *Hg*-Salzes längs des geradlinigen Teiles des aufsteigenden Astes eine so große ist, daß die Veränderung der Oberflächenspannung auf dieser Strecke allein bedingt ist durch die Veränderung des Gehaltes an *Hg*-Salz, und daß etwa am Meniskus abgeschiedenes Metall noch keinen merkbaren Einfluß auf die Oberflächenspannung ausübt. Ein kurzer geradliniger Anstieg ist gleichfalls an den Oberflächenspannungskurven zu bemerken, welche in den von *Hg*-Salz freien Lösungen aufgenommen sind. Daraus ist zu schließen, daß an einem *Hg*-Meniskus in einer Lösung, in die kein *Hg*-Salz eingebracht ist, *Hg*-Salz sich freiwillig bildet.

Ein oberer Wert für die Konzentration des so gebildeten Salzes läßt sich in folgender Weise angeben. In 2-norm. $ZnSO_4 + 0{,}024 \cdot 10^{-3}$-norm. Hg_2SO_4 ist nach Tabelle XIV die Oberflächenspannung von *Hg* 32,50 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$. Diejenige von *Hg* in Berührung mit derselben $ZnSO_4$-Lösung ohne Zusatz von *Hg*-Salz ist 34,05 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$, mit welchem Wert der geradlinige Anstieg der Oberflächenspannungskurve in dieser Lösung be-

[1] G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chemie LXX, 315, 1909.

ginnt. Da in diesem Gebiet die Oberflächenspannung allein durch den *Hg*-Salzgehalt der Lösung und eine größere Oberflächenspannung durch geringeren Gehalt an *Hg*-Salz bedingt ist, so kann man schließen, daß die Konzentration des *Hg*-Salzes am *Hg*-Meniskus in $ZnSO_4$-Lösung ohne Hg_2SO_4-Zusatz kleiner ist als die Oberflächendichtigkeit des *Hg*-Salzes in einer $ZnSO_4$-Lösung, welche in bezug auf Hg_2SO_4 $0{,}024 \cdot 10^{-3}$-normal ist. Dieselben Schlußfolgerungen für die Oberflächenspannungskurven in $CdSO_4$- und $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösungen führen nach Tabelle V bis VIII und XIV zu dem Ergebnis, daß die Konzentration des *Hg*-Salzes am unpolarisierten *Hg*-Meniskus in $CdSO_4$- bzw. $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösung kleiner ist als die Oberflächendichtigkeit des *Hg*-Salzes in denselben Lösungen, welche in bezug auf das *Hg*-Salz $0{,}013 \cdot 10^{-3}$- bzw. $0{,}28 \cdot 10^{-3}$-normal sind.

Der aufsteigende Ast der Oberflächenspannungskurve des *Hg* in $ZnSO_4$-Lösung steigt bis zu einem maximalen Wert von rund 42 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$. Daß dieses Maximum durch infolge der Polarisation gebildetes *HgZn* erklärt werden kann, folgt aus den in Tabelle XV zusammengestellten Werten der Oberflächenspannungen von verschieden konzentriertem *HgZn* in 2-norm. $ZnSO_4$-Lösung. Aus diesen ist zu ersehen, daß Amalgame, deren *Zn*-Gehalte zwischen 0,0005 % und 0,005 % liegen, Oberflächenspannungen von 42,05 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$ und 42,13 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$ besitzen, welche 42 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$ um geringes übertreffen und innerhalb der Genauigkeitsgrenzen mit der des Maximums der Oberflächenspannungskurve übereinstimmen. Amalgame, die eine geringere Konzentration als 0,0005 % und eine größere als 0,005 % haben, zeigen kleinere Oberflächenspannungen als 42 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$, so daß ein *Zn*-Gehalt des *Hg*, der zwischen 0,0005 % und 0,005 % liegt, ein Amalgam mit maximaler Oberflächenspannung gegen $ZnSO_4$-Lösung darstellt. Die Entstehung des Maximums

der Oberflächenspannungskurve kann also der Bildung von Amalgam zugeschrieben werden, dessen Konzentration zwischen den Grenzwerten 0,0005 % und 0,005 % liegt.

Einander näher liegende Grenzen für die gesuchte Konzentration liefern Versuche, bei denen man den Tropfen anodisch und kathodisch polarisiert. Wird *HgZn* von der Konzentration 0,00046 % und 0,0005 % kathodisch polarisiert, so wird die Oberflächenspannung zuerst vermehrt bis zum Maximum von 42 $\frac{mgr}{mm}$, um dann wieder abzunehmen. Bei dem 0,0011 %igen *HgZn* ruft anodische Polarisation dieselbe Veränderung hervor, eine Zunahme der Oberflächenspannung bis wenig mehr als 42 $\frac{mgr}{mm}$ und dann wieder Abnahme. Im ersten Fall wird durch kathodische Polarisation *Zn* aus der $ZnSO_4$-Lösung dem *HgZn* zugeführt und dadurch die Oberflächenspannung dem Maximalwert genähert. Nach Überschreitung der Konzentration, die diesem Maximalwert zukommt, nimmt die Oberflächenspannung wieder ab, derselbe Vorgang, wie er auf der Oberflächenspannungskurve von reinem *Hg* zum Ausdruck kommt. Im zweiten Fall wird derselbe Effekt durch Entfernung von *Zn* aus dem *HgZn* infolge der anodischen Polarisation erzielt, indem die Konzentration des *HgZn* zunächst vermindert wird bis zu dem Werte, welcher die maximale Oberflächenspannung besitzt. Weitere Entziehung von *Zn* läßt dann die Oberflächenspannung wieder abnehmen. Das *HgZn* von der Konzentration, welche die größte Oberflächenspannung besitzt, muß die Eigenschaft haben, daß seine Oberflächenspannung durch kathodische und anodische Polarisation vermindert wird. Da nun kathodische Polarisation bei 0,0005 %igem *HgZn* und anodische Polarisation bei 0,0011 %igem *HgZn* Vermehrung der Oberflächenspannung bewirkt, so muß erstere Konzentration dem aufsteigenden Ast der Oberflächenspannungs-

kurve von reinem *Hg*, letztere schon dem absteigenden Aste angehören. Im Maximum der Oberflächenspannungskurve besteht also eine Konzentration des *Hg* an *Zn*, die zwischen 0,0005 % und 0,0011 % liegt und angenähert dem Mittel dieser beiden Zahlen gleichgesetzt werden kann. Es ist dann der Gehalt des Innern der *Hg*-Masse an *Zn* im Maximum der Oberflächenspannungskurve 0,0008 %, und am Meniskus haben wir einen *Zn*-Gehalt, welcher sich einstellt, wenn unter dem Elekrolyten das *Hg Zn* von 0,0008 % sich mit dem *Hg*-Salz ins Gleichgewicht setzt.

Wie aus Tabelle XV zu ersehen ist, sind die Werte der Oberflächenspannung des *Hg Zn* von Konzentrationen, die von 0,01 % an wachsen, annähernd konstant und nahe gleich dem Werte, welcher bei kathodischer Polarisation von *Hg* in $ZnSO_4$-Lösung am Ende des absteigenden Astes beobachtet wird. Daraus kann man schließen, daß die auf dem absteigenden Ast der Oberflächenspannungskurve in $ZnSO_4$-Lösung vorkommenden Konzentrationen von *Hg Zn* zwischen 0,0008 % und 0,01 % liegen.

Die Werte in Tabelle XV lassen erkennen, daß mit zunehmender Konzentration des *Hg Cd* und *Hg Pb* die Oberflächenspannungen der Amalgame größer werden bis zu einer Konzentration des *Hg Cd* von 0,0002 % und des *Hg Pb* von 0,0006 %, und daß von diesen Konzentrationen ab die Oberflächenspannung einen konstanten Wert von rund 44 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$ bzw. 40 $\frac{\text{mgr}}{\text{mm}}$ beibehält. Bis zu denselben Werten steigen nach dem Vorhergehenden auch die Ordinaten der Oberflächenspannungskurven in $CdSO_4$- und $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösungen (Tabelle V—VIII). Durch Zusatz von *Cd* und *Pb* zu *Hg* läßt sich also der obere Teil der Oberflächenspannungskurven in den entsprechenden Lösungen reproduzieren, und zwar gehören demjenigen Punkte der Oberflächenspannungskurve, in dem bei zunehmender kathodischer Polari-

sation die Oberflächenspannung zuerst die Werte 44 $\frac{mgr}{mm}$ bzw. 40 $\frac{mgr}{mm}$ erreicht, die Konzentrationen zu, welche an der Oberfläche von *Hg Cd* und *Hg Pb* von 0,0002 % bzw. 0,0006 % auftreten, wenn diese Amalgame mit Lösungen von $Cd\,SO_4$ bzw. $Pb\,(C_2H_3O_2)_2$ im Gleichgewicht sind. Auf dem aufsteigenden Aste treten Konzentrationen, kleiner als die eben genannten, auf, während die dem horizontalen Teile zugehörenden Amalgamkonzentrationen diese Werte übertreffen.

Versuche, die Oberflächenspannung von verschieden konzentriertem *Hg Na* in der von Hg_2SO_4 freien Na_2SO_4-Lösung zu bestimmen, um den Gehalt des *Hg*-Meniskus an *Na* im Maximum der Oberflächenspannungskurve in Na_2SO_4-Lösung festzulegen, scheiterten an der leichten Oxydierbarkeit des *Na* und der dadurch bedingten H_2-Entwicklung, ließen aber doch erkennen, daß mit wachsender Konzentration des *Hg Na* ein Endwert der Oberflächenspannung von rund 19 $\frac{mgr}{mm}$ erreicht wird, welcher dem Endwert der Ordinate der Oberflächenspannungskurve von *Hg* in Na_2SO_4-Lösung gleichkommt.

Ein Weg, die Konzentration der Alkaliamalgame auf der Oberflächenspannungskurve zu bestimmen, bietet sich in folgender Weise. Längs des absteigenden Astes der Oberflächenspannungskurven von *Hg* in Alkalisalzlösungen findet eine starke Abnahme der Oberflächenspannung statt, und dieser Abfall läßt sich in Beziehung setzen zu den nahezu sprungweisen Änderungen, welche in dem Kurvensystem I und II das kapillare und elektromotorische Verhalten der Alkaliamalgame zeigt. In Tabelle XVI sind zusammengestellt in Kolumne 1 und 2 die dem Anfang und Ende des absteigenden Astes zugehörigen Oberflächenspannungen (Ordinaten), und zwar in der oberen Zeile in $\frac{mgr}{mm}$, in der unteren Zeile, nachdem man für die dem Anfang des absteigenden Astes

zugehörende Oberflächenspannung die in Tabelle I, Kurvensystem I, dem Beginn der sprungweisen Änderung zugehörende Zahl eingesetzt hat. In Kolumne 3 und 4 finden sich die im Kurvensystem I dem Anfangs- und Endpunkte der sprungförmigen Änderung der Oberflächenspannung zugehörenden Ordinaten, Kolumne 5 und 6 enthalten die dem Anfang und Ende des absteigenden Astes entsprechenden Polarisationsspannungen (Abszissen), Kolumne 7 die Differenz dieser Größen. In Kolumne 8 schließlich ist die aus dem Kurvensystem II bzw. Tabelle II entnommene Differenz der elektomorischen Kräfte angeführt, welche den Grenzen der sprungweisen Änderung entsprechen.

Der Vergleich dieser Zahlen zeigt, daß 1. die dem Anfang und Ende des absteigenden Astes zugehörenden Oberflächenspannungen gleich sind den Ordinaten, d. h. Oberflächenspannungen an den Grenzen der sprungförmigen Änderung im Kurvensystem I, daß 2. die Differenz der dem Anfang und Ende des absteigenden Astes zugehörenden Polarisationsspannungen gleich ist der sprungweisen Änderung des elektromotorischen Verhaltens der Amalgame in Kurvensystem II[1]. Nun liegen Anfang und Ende der starken Änderung in beiden Kurvensystemen I und II bei den nämlichen Konzentrationen der Amalgame (vgl. § 3). Man kann also mit großer Wahrscheinlichkeit schließen, daß dem Anfangs- und Endpunkt des absteigenden Astes Amalgame von denselben Konzentrationen zugehören, wie sie den Grenzen der sprungweisen Änderung in den Kurven-

[1] Die geringe Verschiedenheit der Differenzen in Kolumne 7 und 8 ist zu einem Teile durch die Ungenauigkeit der Ablesung an den Kurven bedingt, zum andern Teile möglicherweise hervorgerufen durch die Anwesenheit von *Hg*-Salz an dem polarisierten Meniskus längs des absteigenden Astes, während an den elektromotorisch untersuchten Strahlen kein *Hg*-Salz wirksam ist.

systemen I und II zukommen. Diese Konzentrationen sind in § 3 nach Tabelle I und II und Kurvensystem I und II angegeben. Danach sind also die den absteigenden Ästen zugehörenden Oberflächenspannungen durch Amalgame hervorgerufen, deren *Na-*, *K-*, *Rb*-Gehalte bzw. größer sind als 0,0004 %, 0,0006 %, 0,0028 % und kleiner als 0,0009 %, 0,0014 %, 0,0033 %. Der steile Abfall der absteigenden Äste beginnt nun direkt nach dem Maximum der Oberflächenspannung. Also ist im Maximum der Oberflächenspannungskurven von *Hg* in Na_2SO_4-, K_2SO_4-, Rb_2SO_4-Lösungen, dem Abszissen von bzw. 0,750, 0,700 und 0,750 Volt entsprechen, ein Gehalt des *Hg* an *Na* von 0,0004 %, des *Hg* an *K* von 0,0006 % und des *Hg* an *Rb* von 0,0028 % vorhanden. Punkten auf dem aufsteigenden Aste der Oberflächenspannungskurven, die kleinere Abscissen haben als die dem Maximum entsprechende, kommen Konzentrationen der Amalgame zu, die kleiner sind als die eben genannten.

Am Ende des absteigenden Astes ist das bei Beginn der Polarisation vorhandene *Hg*-Salz nicht völlig ausgefällt, denn es läßt sich zeigen, daß, wenn man den aus Amalgam bestehenden Meniskus durch das reine in dem *Hg* gelöste Metall ersetzt, so daß beispielsweise ein Element von dem Typus $Hg|ZnSO_4|Zn$ oder $Hg|Na_2SO_4|Na$ entsteht, am *Zn* und *Na* noch *Hg*-Salz von sehr geringer, aber angebbarer Konzentration sich befindet [1].

§ 10.

Nachweis von Quecksilberzalz auf dem absteigenden Ast.

Den direkten Nachweis von *Hg*-Salz am *Hg*-Meniskus in $ZnSO_4$-Lösung bei Polarisationen, die dem absteigen-

[1] Van 't Hoff in Cohen, Studien zur chemischen Dynamik, S. 274, 1896.

den Ast der Oberflächenspannungskurve entsprechen, auf dem die Oberflächenspannung hauptsächlich durch den Gehalt des *Hg* an *Zn* bedingt ist, suchte G. Meyer[1] in der Weise zu erbringen, daß er aus Beobachtungen von Lindeck[2], welcher die Spannungen von *Zn* gegen *HgZn* von verschiedenem *Zn*-Gehalt in $ZnSO_4$-Lösung maß, die elektromotorischen Kräfte von Elementen entnahm, welche nach dem Schema zusammengesetzt sind:

$$\underset{\text{konz.}}{HgZn(1)}\,|\,ZnSO_4\,|\,\underset{\text{verd.}}{HgZn(2)}$$
$$c_1 \qquad\qquad c_2.$$

Für das Amalgam 1 wurde eine Konzentration $c_1 = 1{,}86\,\%$ gewählt, während c_2 zwischen 0,467 % und 0,0002 % schwankte. Die elektromotorischen Kräfte e wurden zugleich berechnet nach der Formel

$$e = \frac{a}{M} \cdot 19{,}015 \cdot T \cdot lg\,brigg\,\frac{c_1}{c_2}^{3},$$

wo $a = 0{,}339\ mg$ das elektrochemische Äquivalent des *Zn*, M das Molekulargewicht 65,4 des *Zn* und T die absolute Temperatur bedeutet. Bei Vergleich der beobachteten Werte B und berechneten R der Potentialdifferenzen war Übereinstimmung zwischen beiden vorhanden bei Konzentrationen von c_2 bis 0,028 %, während für Werte von c_2, die kleiner als 0,028 % waren, die beobachteten Werte größer als die berechneten gefunden wurden. Derselbe Gang in den Differenzen wäre eingetreten, wenn für c_1 nicht der Wert 1,86 % sondern 0,2 % gewählt worden wäre, da ja nur Konzentrationen geringer als 0,028 % eine Abweichung der Beobachtung von der Berechnung bewirken. Aus der Differenz $B - R$ schließt G. Meyer, daß über *HgZn* von Konzentrationen, die kleiner als 0,028 % sind, sich *Hg*-Salz befindet, und führt dieses Verhalten darauf zurück, daß die verdünnten Amalgame das *Hg*-Salz

[1] G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. LXX, 324, 1909.
[2] Lindeck, Wied. Ann. XXXV, 311, 1888.
[3] G. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. VII, 477, 1891.

aus der Lösung nicht vollständig ausfällen, und daß somit das elektromotorische Verhalten der Amalgame außer vom *Zn*-Gehalt auch von der Konzentration des *Hg*-Salzes an der Oberfläche der Amalgame abhängt.

Die aus den Lindeckschen Messungen berechneten elektromotorischen Kräfte sind erhalten als Differenzen von großen Zahlen, denn Lindeck maß die Spannung des Elementes $Zn|ZnSO_4$-Lösung| verdünntes $Hg\,Zn$. W. Richards erhielt bei seinen Messungen [1] Resultate, die von den soeben berechneten abweichen. Er maß die Spannung der Elemente $HgZn(c_1)\,|ZnSO_4|\,HgZn(c_2)$ direkt, wo die Konzentration $c_1 = 0{,}9\,\%$ war und c_2 bis $0{,}02\,\%$ abnahm, und fand in allen Fällen den beobachteten Wert B der elektromotorischen Kraft kleiner als den berechneten R. Nach seinen Messungen zu schließen ist für die Konzentration $c_1 = 0{,}2\,\%$ und $c_2 = 0{,}02\,\%$ $B - R = -0{,}265$. Richards führt diese Differenz auf die Verdünnungswärme der Amalgame zurück, die bei den benutzten Konzentrationen einen von Null verschiedenen Wert hat.

Da in den Lindeckschen Messungen die Erscheinung, daß $B - R$ negativ ist, nicht hervortritt, so wurden die Versuche von Richards mit den Amalgamen von *Zn, Cd, Pb* in anderer Anordnung wiederholt.

A. Herstellung der Amalgame.

Die Amalgame wurden dargestellt in Röhren, welche die in Figur 3, Tafel I, abgebildete Form hatten. An die unten zugeschmolzene Röhre *A*, welche eine Teilung in ccm trug, war seitlich die Glasröhe *B* angesetzt und in eine Spitze ausgezogen. Mittels eines Schliffstücks *D* wurde das Glasrohr *C* in die Röhre *A* unterhalb der becherförmigen Erweiterung *E* der letzteren

---

[1] W. Richards, Zeitschr. f. physik. Chemie. LXXII, 165, 1910.

eingesetzt. In das Rohr *A* wurde eine abgewogene Menge des Metalls eingebracht. Das Glasrohr *C* wurde sodann an einen mit einer Quecksilberluftpumpe verbundenen Quecksilberdestillierapparat angeschmolzen. Luftdichter Schluß des Schliffes wurde erreicht durch schwaches Einfetten desselben und Eingießen von derselben Lösung in die becherförmige Erweiterung *E*, die als Elektrolyt des Konzentrationselementes dienen sollte. Nach Herstellung eines Vakuums von etwa 0,004 mm wurde ein an der Teilung abgemessenes Volumen *Hg* überdestilliert und, nachdem man das Metall in dem zum Sieden erhitzten *Hg* gelöst hatte, bei *C* abgeschmolzen. In einem zweiten, dem ersten gleichen Apparate wurde in derselben Weise ein gleiches Amalgam von anderer Konzentration hergestellt.

B. Zusammensetzung des Amalgamelementes.

Beide mit Amalgam gefüllten evakuierten Rohre wurden in dasselbe Gefäß eingebracht, welches mit der durch Auskochen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe entgasten Lösung, die als Elektrolyt des Elementes dienen sollle, gefüllt war. Hierauf wurde die Spitze bei *B* unter der Lösung abgebrochen. Nachdem eine genügende Menge Lösung, die im Vakuum der Röhre *A* aufsiedete, eingesogen war, wurde die Spitze bei *C* abgebrochen und das Schliffstück herausgenommen. Die beiden auf diese Weise gefüllten Rohre wurden sodann bei *B* durch einen mit derselben Lösung gefüllten kurzen Gummischlauch, welcher lange in der Lösung gelegen hatte, verbunden. Bei dieser Operation befanden sich die Mündungen der Rohre *B* unter der Lösung. Auf diese Weise waren die Amalgame mit einer gasfreien Lösung bedeckt und bewahrten unter derselben während der Versuche eine glänzende Oberfläche.

Als Elektroden reichten durch die Flüssigkeit in dünne Glasröhren eingeschmolzene, mit dem freien amalgamierten Ende in die Amalgame tauchende *Pt*-Drähte.

Zur Erreichung konstanter Temperatur setzte man das Amalgamelement in ein Wasserbad von Zimmertemperatur ein, in dem ein durch einen Elektromotor betriebener Rührer lief. Die Temperatur wurde mit einem in $\frac{1}{10}^0$ geteilten Thermometer abgelesen.

C. Bestimmung der Konzentration und Herstellung der verdünntesten Amalgame.

Ein genäherter Wert der Konzentration der Amalgame folgte aus den Gewichten der eingebrachten Metallmengen und dem an der Teilung abgelesenen Volumen des Amalgams. Zum Zwecke der genauen Bestimmung der Konzentration wurden die Amalgame nach dem Versuche in eine Porzellanschale entleert, ausgewaschen, das Metall durch erwärmte Salzsäure ausgezogen und das Gewicht des ausgewaschenen und getrockneten *Hg* bestimmt.

Die verdünntesten Amalgame wurden, da die zu ihrer Herstellung erforderlichen sehr geringen Mengen *Zn, Cd, Pb* nicht mehr auf der Wage abgewogen werden konnten, auf folgende Weise hergestellt. Von zwei Röhren der in Figur 3 abgebildeten Form war auf die beschriebene Weise die eine mit nahezu 0,2%igem Amalgam, dessen genaue Konzentration man in der vorher beschriebenen Weise bestimmte, die andere mit reinem *Hg* und sodann beide mit der betreffenden Lösung gefüllt und das Element zusammengesetzt. Mit einer Pipette, die eine Teilung in 0,002 ccm trug, wurde eine kleine gemessene Menge Amalgam von der einen Röhre in das *Hg* der andern übertragen in der Weise, daß der durch die Pipette aufgesaugte Amalgamtropfen auf beiden Seiten von gasfreier $ZnSO_4$-

Lösung begrenzt war, und sodann die Mischung durch einen kleinen Rührer durchgerührt. Die Konzentration des stark verdünnten Amalgams folgte dann aus der Konzentration des anfänglich dargestellten Amalgams und der Menge *Hg*, in welche die gemessene Amalgammenge übertragen wurde.

D. Messung und Berechnung der elektromotorischen Kräfte.

Zur Messung der elektromotorischen Kräfte wurde das Amalgamelement mit einem Westonelement so zusammengeschaltet, daß nach der Kompensationsmethode die Spannung Westonelement + Amalgamelement und Westonelement — Amalgamelement bestimmt wurde, wobei als kompensierende Säule ein Akkumulator diente. Die gemessenen Werte der elektromotorischen Kräfte wurden reduziert auf die Temperatur von 18°, d. h. auf $T = 291°$. Zu der gemessenen elektromotorischen Kraft fügte man die Größe $\frac{a}{M} \cdot 19{,}015 \cdot 291 \cdot lg\ brigg\ \frac{0{,}2}{0{,}2-x}$ hinzu, wo x die Differenz der Konzentration des Amalgams von dem größeren Metallgehalt und 0,2 % bedeutet, und erhielt auf diesem Wege die elektromotorische Kraft eines Elementes, dessen konzentrierte Elektrode die Konzentration 0,2 % besaß.

E. Resultate und Folgerungen.

Tabelle XVII bis XIX enthält die gewonnenen Resultate. Die erste Kolumne gibt die Konzentration c_2 der verdünnten *Zn-, Cd-, Pb*-Amalgame in Prozenten des Metalls an, die zweite die beobachteten Werte B der Spannungen für $c_1 = 0{,}2\,\%$ und $T = 291°$ in Millivolt, die dritte die entsprechenden berechneten Werte R, die vierte die Differenz $B-R$[1].

[1] Der ersten Differenz beim *Hg Zn*-Element ist in Klammer die den Werten $c_1 = 0{,}2\,\%$ und $c_2 = 0{,}02\,\%$ bei den entsprechenden Versuchen von Richards zukommende Differenz $B-R$ beigefügt.

Von den mitgeteilten Zahlen sollen zunächst die auf das *Zn* bezüglichen betrachtet werden. Für Werte von c_2 größer als 0,012% ist $B—R$ negativ, für c_2 kleiner als 0,012% ist $B—R$ positiv. Die Größen R werden graphisch dargestellt durch die logarithmische Linie R, die beobachteten Werte durch die Kurve B (Kurvensystem V, Tafel IV) Die Kurven R und B schneiden sich in zwei Punkten, deren einer bei a der Konzentration 0,012% entspricht. Der weitere Schnittpunkt kommt dadurch zustande, daß bei der Konzentration $c_2 = 0\%$ das Element $HgZn/ZnSO_4/Hg$ entsteht, dessen elektromotorische Kraft B von der des Clarkelementes (1,432 Volt) nicht erheblich abweicht, während R den Wert ∞ annimmt. Es muß also noch ein zweiter Durchschnittspunkt b existieren, welcher einem sehr kleinen Wert von c_2 zugehört. Die Abweichungen zwischen B und R können nur dadurch bedingt sein, daß die Voraussetzungen der Theorie nicht erfüllt sind. In dem Teile der Kurven, welchem Abszissen größer als 0,012% zugehören, sind nach Richards die negativen Werte von $B—R$ dadurch verursacht, daß die Verdünnungswärme des Amalgams nicht, wie die Theorie voraussetzt, den Wert Null hat.

Daß längs des zwischen a und b liegenden Kurvenastes die von der Theorie nicht berücksichtigte Anwesenheit von *Hg*-Salz die positiven Werte von $B—R$ bedingt, soll durch die folgenden Versuche gezeigt werden. Ein Rührer von der in Figur 4, Tafel I, dargestellten Form wurde in das Rohr, welches das verdünnte Amalgam enthielt, eingebracht und so gestellt, daß, wenn er durch einen Elektromotor betrieben wurde, der wagrechte Balken L direkt über der Oberfläche des Amalgams lief. Durch Rühren wurde in jedem Fall ein Anwachsen der elektromotorischen Kraft beobachtet, und zwar umsomehr, je geringer die Konzentration des Amalgams war.

Diese Zunahme der elektromotorischen Kraft läßt sich auf folgende Weise erklären. Nach der Gleichgewichtsbedingung von Nernst, $\sqrt[n_1]{\frac{C_1}{c_1}} = \sqrt[n_2]{\frac{C_2}{c_2}}$, wo C_1 und C_2 die Lösungstensionen des *Hg* und *Zn*, c_1 und c_2 die Konzentrationen der *Hg*- und *Zn*-Jonen, n_1 und n_2 die Wertigkeiten bedeuten, muß über einer *Hg Zn*-Elektrode in $ZnSO_4$-Lösung in der Grenzschicht Hg_2SO_4 in Lösung und mit dem Amalgam im Gleichgewicht sein. Durch das Rühren über dem verdünnten Amalgam wird $ZnSO_4$-Lösung, welche frei ist von Hg_2SO_4, über die Amalgamoberfläche geführt, und *Hg* geht in Lösung. Dieses neugebildete *Hg*-Salz wird mechanisch über die *Zn*-Partikeln des *Zn*-Amalgams weggeführt, welche *Hg*-Salz ausfällen und selbst in Lösung gehen. Dadurch verarmt die Oberfläche der Amalgamelektrode an *Zn* und nähert sich dem Zustande $Hg|Hg_2SO_4$, so daß die elektromotorische Kraft die Spannung des Elementes $Hg|Hg_2SO_4\ ZnSO_4|HgZn$ zu erreichen sucht und so, da das 0,2 %ige konzentrierte *Hg Zn* elektromotorisch von reinem *Zn* wenig verschieden ist, der Spannung des Clarkelementes zustrebt. Eine Vermehrung der elektromotorischen Kraft findet also statt, weil sowohl die Konzentration des *Zn* in der Oberfläche des Meniskus vermindert wird, als auch Neubildung von *Hg*-Salz dort geschieht. Die Richtigkeit dieser Erklärung zeigt der Umstand, daß, wenn man von außen geringe Mengen von festem Hg_2SO_4 über das verdünnte Amalgam bringt, die elektromotorische Kraft zunimmt, und daß, wenn schließlich eine ganze Schicht Hg_2SO_4 über der Amalgamelektrode sich befindet, die Spannung eines Clarkelementes erreicht wird.

Im Punkte *a* kompensieren sich die Einflüsse, welche die Verdünnungswärme des Amalgams und die Bildung von *Hg*-Salz auf die elektromotorische Kraft des Elementes ausüben. Die Lage des Punktes *a* ist bedingt

durch die Menge *Hg*-Salz, welche sich über dem Amalgam befindet. Auf einen verschiedenen Gehalt des Elektrolyten an *Hg*-Salz kann eine Verschiedenheit zwischen den vorliegenden Messungen und denen von Richards zurückgeführt werden. Für $c_2 = 0{,}0215\,\%$ fand Richards für $B - R$ den Wert $-\ 0{,}265 \cdot 10^{-3}$ Volt, während die Tabelle XVII den Wert $-\ 1{,}2 \cdot 10^{-3}$ Volt gibt. Ob eine dauernde Spülung mit H_2, wie sie Richards anwandte, eine ähnliche Wirkung ausübt, wie die mechanische Rührung bei unsern Versuchen, ist nicht untersucht; jedenfalls ist der von Richards erhaltene Wert von $B - R$ gegen den in der vorliegenden Untersuchung gefundenen in dem Sinne verschoben, daß die Differenz beider Angaben einer Rührung zugeschrieben werden kann.

Die hier für das *Hg Zn* durchgeführten Betrachtungen gelten auch für die mit *Hg Cd* und *H Pb* durchgeführten Versuche. Gemäß den Tabellen XVIII und XIX liegt der Punkt *a* für *Hg Cd* bei 0,08 %, für *Hg Pb* bei 0,0063 %[1]. Durch Rühren über dem verdünnten Amalgam ergibt sich ebenfalls für das *Hg Cd*- und *Hg Pb*-Element eine Vermehrung der elektromotorischen Kraft, und zwar um so mehr, je verdünnter das Amalgam ist. Derselbe Effekt wird erreicht dadurch, daß man festes *Hg*-Salz von außen in den Elektrolyten über das verdünnte Amalgam bringt. Der positive Wert von $B - R$ läßt sich also wie beim *Hg Zn*-Element auf die Anwesenheit einer elektromotorisch wirksamen Menge von *Hg*-Salz an der Grenzschicht zwischen Amalgam und Elektrolyt zurückführen. Nach den vorangegangenen Ausführungen

[1] Benutzt man die Gleichung S. 28, um aus den elektromotorischen Kräften der Amalgamelemente die Molekulargewichte der im *Hg* gelösten Metalle zu bestimmen, so muß man Konzentrationen der Amalgame wählen, welche größer sind als die dem Punkte *a* zugehörigen. Trotzdem kann man auch mit verdünnten Amalgamen befriedigende Werte erhalten, wenn die gemessenen elektromotorischen Kräfte in der Nähe der Punkte *a* und *b* liegen.

für das *HgZn*-, *HgCd*-, *HgPb*-Element sind also Konzentrationen des *HgZn* kleiner als 0,012%, des *HgCd* kleiner als 0,08% und des *HgPb* kleiner als 0,0063% mit solchen Mengen Hg_2SO_4 bzw. $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ bedeckt, die sich elektromotorisch geltend machen.

Nach Darlegungen des § 9, die sich auf die in Tabelle XV mitgeteilten Zahlen stützen, sind die dem absteigenden Ast der Oberflächenspannungskurve in $ZnSO_4$-Lösung zugehörigen Konzentrationen des *HgZn* kleiner als 0,01%. Diese Konzentration entspricht dem Ende des absteigenden Astes.

Aus den vorstehenden Erörterungen folgt also, daß längs des absteigenden Astes am Meniskus sich so viel *Hg*-Salz befindet, daß eine Wirkung auf das elektromotorische Verhalten des *Hg* erkennbar ist, und daß die dem Ende des absteigenden Astes zukommende Konzentration von *HgZn* die nämliche ist, für welche in dem *HgZn*-Konzentrationselement B — R den Wert Null hat.

Für das *HgCd*- und *HgPb*-Element liegen die Punkte *a* bei den Konzentrationen des *HgCd* von 0,08% und des *HgPb* von 0,0063%, welche bedeutend höher sind als die Konzentrationen 0,0002% bzw. 0,0006%, von denen an die Oberflächenspannungen der *Cd*- und *Pb*-Amalgame konstant sind (vgl. § 9, Tabelle XV). Es ist also im oberen Teile der Oberflächenspannungskurven in $CdSO_4$- und $Pb(C_2H_3O_2)_2$-Lösungen sowohl vor dem geradlinigen horizontalen Teile als auch auf dem horizontalen Teile selber bis zu einem Gehalt des *Hg* an *Cd* von 0,08% und des *Hg* an *Pb* bis 0,0063% *Hg*-Salz vorhanden.

Aus Erörterungen des § 9 erhellt, daß am Meniskus eines Kapillarelektrometers $Hg|ZnSO_4$ im Maximum der Oberflächenspannung *HgZn* gebildet ist, daß also die Amalgambildung schon auf dem aufsteigenden Ast beginnt, daß am Ende des absteigenden Astes die Kon-

zentration 0,01 % beträgt, und daß schließlich über dem *HgZn* von solchen Konzentrationen, wie sie auf der Oberflächenspannungskurve vorkommen, noch so viel *Hg*-Salz sich befindet, daß es durch seine elektromotorische Wirksamkeit nachweisbar ist. Der absteigende Ast der Oberflächenspannungskurven von *Hg* in Lösungen der Sulfate von Alkalimetallen ist bedingt durch die Bildung von Alkaliamalgamen, deren Konzentrationen für *HgNa* kleiner als 0,0009 %, für *HgK* kleiner als 0,0014 %, für *HgRb* kleiner als 0,0033 % sind. Die Leitungsstromtheorie fordert zur Erklärung des absteigenden Astes der Oberflächenspannungskurven Konzentrationen der Amalgame, deren geringer Betrag überrascht.

Krüger[1] behauptet, daß der Meniskus des Kapillarelektrometers jenseits des Maximums der Oberflächenspannung vergleichbar ist mit einer *Pt*-Elektrode, die mit zunehmender kathodisch polarisierender Spannung immer stärker mit H_2 beladen wird, und macht die Voraussetzung, daß jenseits des Maximums der Oberflächenspannung in der Hauptsache durch den Strom Alkalimetall abgeschieden wird. Daraus, daß die Polarisationskapazität des über das Maximum der Oberflächenspannung polarisierten Meniskus sich anders verhält als die einer mit H_2 beladenen *Pt*-Elektrode, schließt Krüger, daß keine Amalgambildung eintritt.

Nachdem jetzt gezeigt ist, wie geringe Konzentrationen der Amalgame die Leitungsstromtheorie verlangt, kann man die Krügerschen Deduktionen erst dann als Beweis ansehen, wenn gezeigt ist, daß 1. Amalgame von so geringer Konzentration sich wie eine mit H_2 beladene *Pt*-Elektrode verhalten, 2. die längs des absteigenden Astes geschehende Veränderung der Konzentration des dort vorhandenen *Hg*-Salzes keinen Einfluß auf die Kapazität ausübt.

[1] F. Krüger, Zeitschr. f. physik. Chemie XLV, 1, 1903.

§ 11.

Zusammenfassung der Resultate.

1. Das elektrolytische Potential des reinen *Hg* gegen Lösungen von Na_2SO_4, K_2SO_4, Rb_2SO_4 wird verändert durch Zusatz von *Na*, *K*, *Rb* zum *Hg*.

2. Zusätze von Alkalimetall in solcher Menge, daß der Reihe nach *Na*-, *K*-, *Rb*-Amalgame bis zu Konzentrationen von 0,0003 % bzw. 0,0008 %, 0,0026 % entstehen, verändern das elektromotorische Verhalten des *Hg* nicht.

3. Steigerung des Gehaltes an *Na* bis 0,0007 %, an *K* bis 0,001 %, an *Rb* bis 0,0036 % bringt in einem sehr kleinen Konzentrationsintervall in nahezu sprungförmiger Weise das elektrolytische Potential des *Hg* dem des reinen Alkalimetalls nahe.

4. Weitere Vermehrung der Konzentrationen der Amalgame bewirkt nur kleine Veränderungen des elektromotorischen Verhaltens dieser Körper.

5. Die Oberflächenspannung des reinen *Hg* gegen Lösungen von Na_2SO_4, K_2SO_4, Rb_2SO_4 wird verändert durch Zusatz von *Na*, *K*, *Rb* zum *Hg*.

6. Zusatz von Alkalimetall bis etwa zu den unter 2 genannten Konzentrationen lassen die Oberflächenspannung ungeändert.

7. Zwischen den in 2 und 3 genannten Konzentrationen findet eine nahezu sprungweise Änderung der Oberflächenspannung der Amalgame statt.

8. Vermehrung des Gehaltes an Alkalimetall über die in 3 genannten Konzentrationen hinaus verändert die Oberflächenspannung in geringem Maße.

9. *Li* und *Zn* verändern schon in den kleinsten Mengen sowohl das elektromotorische als auch das kapillare Verhalten der Amalgame; ein Konzentrationsgebiet, innerhalb dessen eine sprungweise Änderung auftritt, besteht nicht.

10. Nach der Leitungsstromtheorie der kapillarelektrischen Phänomene wird der absteigende Ast der Oberflächenspannungskurve hervorgebracht durch den Einfluß, den das durch den polarisierenden Strom aus dem Elektrolyten am *Hg*-Meniskus abgeschiedene Metall unter Bildung von Amalgam auf die Oberflächenspannung des *Hg* gegen den Elektrolyten ausübt. Die Leitungsstromtheorie fordert, daß bei der Polarisation von *Hg* in $ZnSO_4$-Lösung im Maximum der Oberflächenspannung der polarisierte *Hg*-Meniskus in erster Annäherung einen *Zn*-Gehalt von 0,0008 % habe und daß die Konzentrationen längs des absteigenden Astes zwischen 0,0008 % und 0,01 % liegen. Bei Polarisation von *Hg* in Lösungen von Na_2SO_4, K_2SO_4, Rb_2SO_4 liegen die den absteigenden Ast bedingenden Konzentrationen des *HgNa* zwischen 0,0004 (0,0003) % und 0,0009 (0,0007) %, des *HgK* zwischen 0,0006 (0,0008) % und 0,0014 (0,001) %, des *HgRb* zwischen 0,0028 (0,0026) % und 0,0033 (0,0036) %.[1]

11. Es wird experimentell gezeigt, daß bei Polarisation von *Hg* in $ZnSO_4$-Lösung mit elektromotorischen Kräften, welche dem absteigenden Ast der Oberflächenspannungskurve zugehörende Oberflächenspannungen hervorbringen, sich über dem gebildeten *HgZn* so viel *Hg*-Salz befindet, daß es elektromotorisch nachweisbar ist.

12. Es wird gezeigt, daß die Spannung eines Elementes von dem Typus

$$\underset{\text{konz.}}{\overline{Hg\,Zn}}\,|\,ZnSO_4\,|\,\underset{\text{verd.}}{\overline{Hg\,Zn}}$$

den berechneten Wert übertrifft, wenn über dem verdünnten Amalgam *Hg*-Salz vorhanden ist, solange nicht die Konzentration des verdünnten Amalgams nahe an Null liegt.

[1] Die nicht eingeklammerten Zahlen sind erhalten aus den Messungen des kapillaren Verhaltens, die eingeklammerten aus denen des elektromotorischen Verhaltens der fließenden Amalgamstrahlen. (Vgl. §§ 3 und 9, S. 25 ff.).

Tabelle I.

* Hg Na/Na_2SO_4 $\frac{n}{1}$		Hg K, K_2SO_4 $\frac{n}{1}$		Hg Rb/Rb_2SO_4 $\frac{n}{10}$		Hg Li/Li_2SO_4 $\frac{n}{1}$		* Hg Zn/ZnSO_4 2-n	
% Na	α	% K	α	% Rb	α	% Li	α	% Zn	α
0.0000	100	0.0000	100	0.0000	100	0.0000	100	0.000	100
0.0004	99.4	0.0003	98	0.0010	98	0.0002	43.1	0.089	95.1
0.0009	45.8	0.0004	95	0.0014	101	0.0010	34.4	0.494	92.5
0.0011	44.5	0.0006	93	0.0028	102				
0.0047	42.3	0.0009	67	0.0029	68				
		0.0012	54	0.0033	49				
		0.0014	43	0.0140	50				
		0.0019	45						

Tabelle II.

Hg Na/Na_2SO_4/Hg		Hg K/K_2SO_4/Hg		Hg Rb/Rb_2SO_4/Hg		Hg Li/Li_2SO_4/Hg		Hg Zn/ZnSO_4/Hg	
% Na	Volt	% K	Volt	% Rb	Volt	% Li	Volt	% Zn	Volt
0.00000	0.0000	0.00000	0.0000	0.00000	0.0000	0.00000	0.0000	0.00000	0.0000
0.00025	0.0047	0.00061	0.0579	0.00092	0.0574	0.00004	0.0196	0.00032	0.6716
0.00033	0.0421	0.00080	0.0539	0.0026	0.1765	0.00038	2.0618	0.00087	0.7086
0.00065	1.2468	0.00082	0.9972	0.0036	1.7839	0.0015	2.1973	0.0021	0.7276
0.00072	1.7028	0.0010	1.8473	0.0041	1.8976			0.0178	0.7570
0.00343	1.8350	0.0039	1.9291						

Tabellen:

III.		IV.		V.		VI.		VII.		VIII.	
$ZnSO_4$ 2-n.		$ZnSO_4$ 2-n + Hg_2SO_4 2,53 · 10^{-3}-n.		$CdSO_4$ 2-n.		$CdSO_4$ 2-n + Hg_2SO_4 1,66 · 10^{-3}-n.		$Pb(C_2H_3O_2)_2$ 2-n.		$Pb(C_2H_3O_2)_2$ 2-n + $Hg_2(C_2H_3O_2)_2$ 0,28 · 10^{-3}-n	
Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$
0.0000	34 05	0.0000	26.34	0.0000	32.99	0.0000	28.87	0.0000	35.50	0.0000	34.48
0.1873	38.54	0.1994	35.83	0.0848	35.96	0.1009	33.43	0.1024	37.66	0.1001	36.47
0.2724	40.09	0.2835	39.18	0.1835	37.80	0.3018	38.33	0.2039	38.80	0.2000	38.09
0.4691	42.10	0.4795	40.58	0.2798	39.83	0.5026	42.09	0.3064	39.49	0.2984	39.21
0.5830	42.10	0.5980	41.44	0.3766	41.13	0.6109	42.80	0.4080	39.78	0.3982	39.53
0.7853	42.10	0.6650	41.92	0.4760	42.60	0.7039	43.43	0.5095	39.78	0.4975	39.85
0.8843	41.74	0.8084	42.22	0.5817	43.59	0.9016	43.83	0.6445	39.78	0.6059	39.85
0.9816	41 51	0.8945	42.22	0.6762	43.92	0.9152	43.83	0.6836	39.78	0.7147	39.85
1.2513	40.34	1.0019	42.22	0.8438	43.92	0.9352	43.83	0.9448	39.78	0.7628	39.85
1.2760	39.55	1.3722	40.72	0.8528	43.92	0.9727	43.83			0.8708	39.85
		1.4085	40.36	0.8663	43.92						
				0.9025	43.92						
				0.9243	43.92						
				0.9505	43.92						

IX.		X.		XI.		XII.		XIII.	
Na_2SO_4 $\frac{n}{1}$		Na_2SO_4 + Hg_2SO_4 2,8 · 10^{-3}-n.		K_2SO_4 $\frac{n}{1}$		Rb_2SO_4 $\frac{n}{10}$		Li_2SO_4 $\frac{n}{1}$	
Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$	Volt	T $\frac{mgr}{mm}$
0.0000	33.97	0.0000	29.37	0.0000	36.09	0.0000	36.85	0.0000	37.15
0.2008	40.41	0.0916	33.44	0.2017	39.98	0.1016	39.65	0.1009	38.83
0.2627	41.66	0.1994	36.64	0.2905	41.08	0.1990	41.26	0.2106	39.97
0.4861	43.64	0.4006	41.01	0.4810	42.01	0.4733	43.34	0.2967	40.62
0.5857	44.52	0.5999	43.36	0.6850	42.01	0.6779	44.49	0.5037	41.59
0.7859	44.92	0.6653	43.80	0.8897	42.01	0.8805	44.49	0.7105	41.59
0.8860	44.92	0.8028	44.24	1.0850	42.01	1.0743	42.68	0.9160	41.27
0.9845	44.15	0.9040	44.54	1.3838	38.62	1.3638	39.69	1.1177	40.67
1.0302	43.77	1.0059	44.54	1.6152	34.18	1.5655	36.61	1.4374	37.94
1.3722	39.50	1.0519	44.54	1.9067	28.95	1.8567	33.06	1.7114	32.81
1.5207	36.66	1.0969	44.24	2.2895	17.23	2.0150	31.31	1.9392	27.81
1.7087	33.62	1.4106	41.01	2.2956	17.23	2.4111	21.06	2.4408	14.60
1.9027	29.25	1.5756	38.95	2.3201	17.23	2.5505	21.06	2.4627	14.60
2.2437	19.21	1.7636	36.15					2.5146	14.60
2.2904	19.21	2.0376	31.34						
		2.3906	19.20						
		2.4529	19.20						

Tabelle XIV.

$ZnSO_4 + Hg_2SO_4$		$CdSO_4 + Hg_2SO_4$		$Pb(C_2H_3O_2)_2 + Hg_2(C_2H_3O_2)_2$	
c-n.	T $\frac{mgr}{mm}$	c-n.	T $\frac{mgr}{mm}$	c-n.	T $\frac{mgr}{mm}$
$2.53 \cdot 10^{-3}$	26.34	$1.66 \cdot 10^{-3}$	28.87	$0.28 \cdot 10^{-3}$	34.48
$1.22 \cdot 10^{-3}$	28.38	$0.67 \cdot 10^{-3}$	30.10	$0.00 \cdot 10^{-3}$	35.50
$0.24 \cdot 10^{-3}$	31.51	$0.35 \cdot 10^{-3}$	31.09		
$0.024 \cdot 10^{-3}$	32.50	$0.14 \cdot 10^{-3}$	31.81		
$0.000 \cdot 10^{-3}$	34.05	$0.013 \cdot 10^{-3}$	32.43		
		$0.000 \cdot 10^{-3}$	32.99		

Tabelle XV.

$HgZn/ZnSO_4$		$HgCd/CdSO_4$		$HgPb/Pb(C_2H_3O_2)_2$	
%Zn	T $\frac{mgr}{mm}$	%Cd	T $\frac{mgr}{mm}$	%Pb	T $\frac{mgr}{mm}$
0.00000	34.05	0.00000	32.99	0.00000	35 50
0.00046	41.54	0.00005	38.52	0.00023	37.46
0.00050	42.05	0.00010	42.21	0.00061	39.95
0.0011	42.13	0.00022	44.02	0.00961	39.92
0.0050	42.00	0.00051	44.10		
0.00997	40.79				
0.0101	40.94				
0.1516	40.42				

Tabelle XVI.

Lösungen	Ordinaten (Oberflächenspannungen) des absteigenden Astes am Anfang 1	Ordinaten (Oberflächenspannungen) des absteigenden Astes am Ende 2	Ordinaten (Oberflächenspannungen) am Anfang und Ende der starken Änderung in Kurvensystem I Anfang 3	Ordinaten (Oberflächenspannungen) am Anfang und Ende der starken Änderung in Kurvensystem I Ende 4	Abszissen (Polarisationsspannungen) des absteigenden Astes am Anfang 5	Abszissen (Polarisationsspannungen) des absteigenden Astes am Ende 6	Differenz 6-5 7	Differenz der Ordinaten am Anfang und Ende der starken Änderung in Kurvensystem II 8
Na_2SO_4	44.9 $\frac{mgr}{mm}$	19.2 $\frac{mgr}{mm}$			Volt	Volt	Volt	Volt
	99.4	43	99.4	44.5	0.750	2.244	1.494	1.661
K_2SO_4	42.0 $\frac{mgr}{mm}$	17.2 $\frac{mgr}{mm}$						
	93.0	44.0	93.0	43.0	0.700	2.290	1.590	1.789
Rb_2SO_4	44.5 $\frac{mgr}{mm}$	21.1 $\frac{mgr}{mm}$						
	102.0	46.5	102.0	49.0	0.750	2.411	1.661	1.607

Tabellen:

XVII.

Hg Zn ($c_1 = 0{,}2\%$)/Zn SO_4/Hg Zn (c_2)

c_2 % Zn	B 10^{-3} Volt	R 10^{-3} Volt	B-R
0.0215	26.6	27.8	— 1.2 (— 0.265)
0.0150	31.8	32.3	— 0.5
0.0092	38.7	38.3	+ 0.4
0.0059	44.6	44.0	+ 0.6
0.0019	58.8	57.8	+ 1.0
0.0015	61.7	61.4	+ 0.3
0.00075	70.5	69.6	+ 0.9
0.00044	138.1	76.1	+ 62.0
0.00016	232.7	89.1	+ 143.6
0.00010	874.1	93.5	+ 780.6
0.000056	988.1	101.9	+ 886.2
0.0	1213.0	∞	

XVIII.

Hg Cd ($c_1 = 0{,}2\%$)/Cd SO_4/Hg Cd (c_2)

c_2 % Cd	B 10^{-3} Volt	R 10^{-3} Volt	B-R
0.1057	9.4	9.5	— 0.1
0.0415	19.8	19.6	+ 0.2
0.0159	31.9	31.5	+ 0.4
0.0075	41.1	40.8	+ 0.3
0.0044	48.4	47.4	+ 1.0
0.00032	93.6	80.1	+ 13.5
0.000087	97.4	96.8	+ 0.6

XIX.

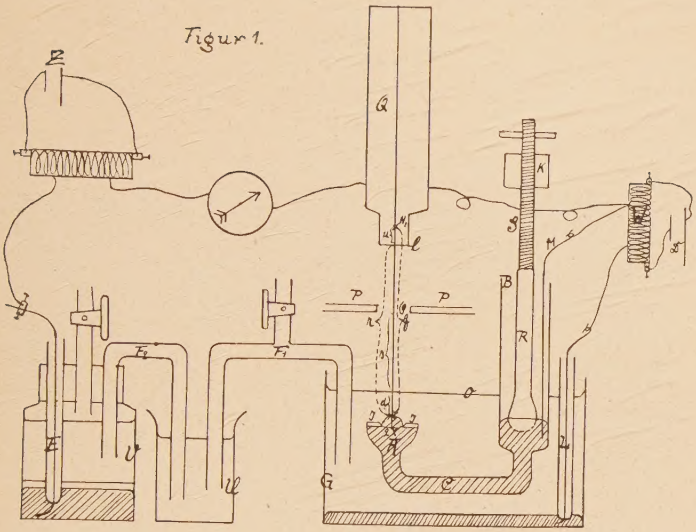
Hg Pb ($c_1 = 0{,}2\%$)/Pb ($C_2H_3O_2$)$_2$/Hg Pb (c_2)

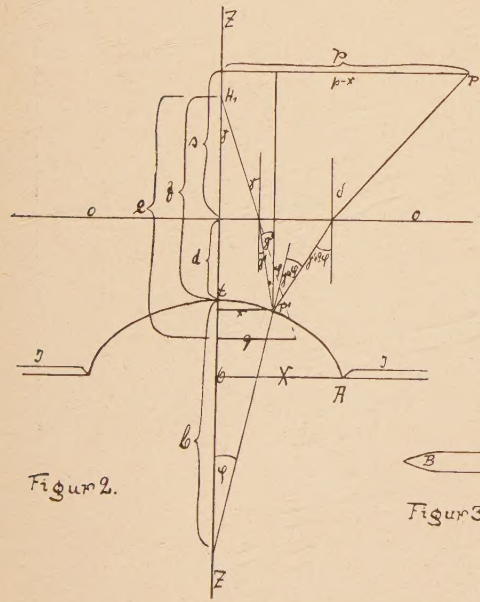
c_2 % Pb	B 10^{-3} Volt	R 10^{-3} Volt	B-R
0.0147	32.4	32.5	— 0.1
0.0063	43.0	43.0	0.0
0.0002	351.8	85.9	+ 265.9

Vorliegende Arbeit wurde auf Anregung meines hochverehrten Lehrers, Herrn Professor Dr. G. Meyer, im physikalisch-chemischen Institut der Universität Freiburg i. Br. ausgeführt. Für das große und fördernde Interesse, das er am Fortschritt der Untersuchung nahm, sei es mir gestattet, ihm an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

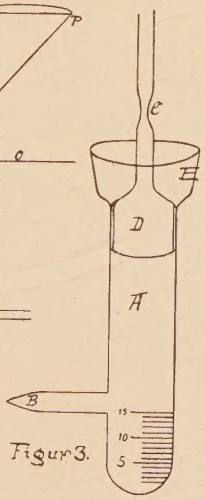
Tafel I.

Figur 1.





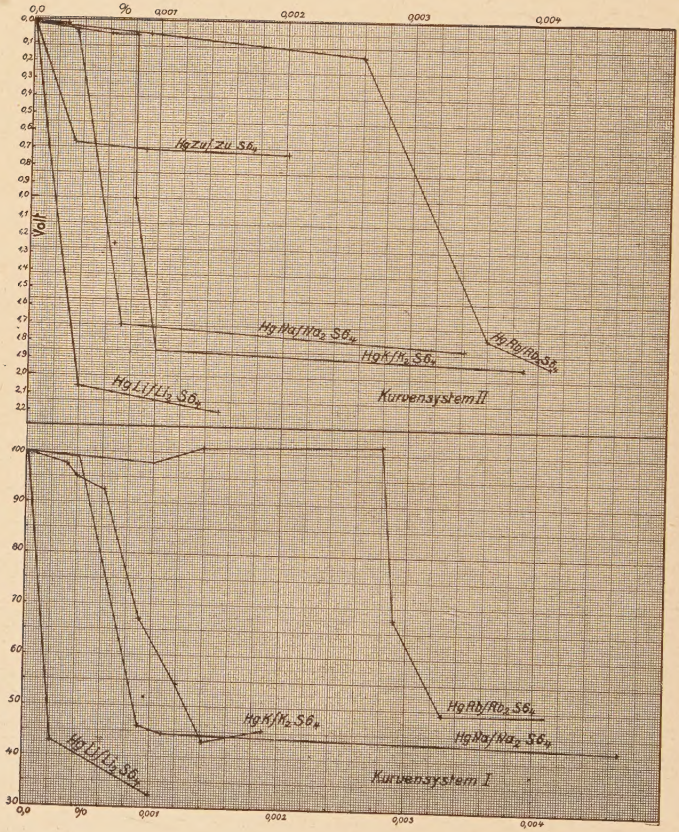
Figur 2.



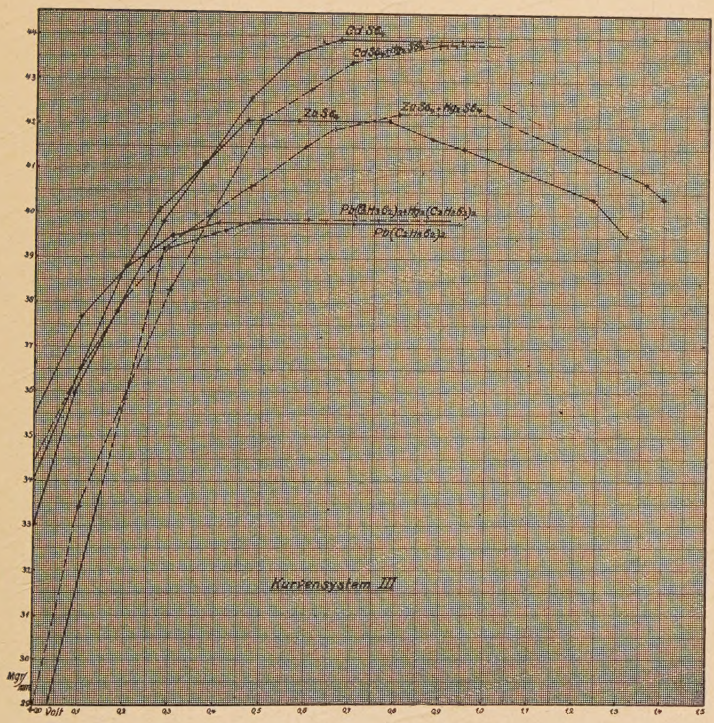
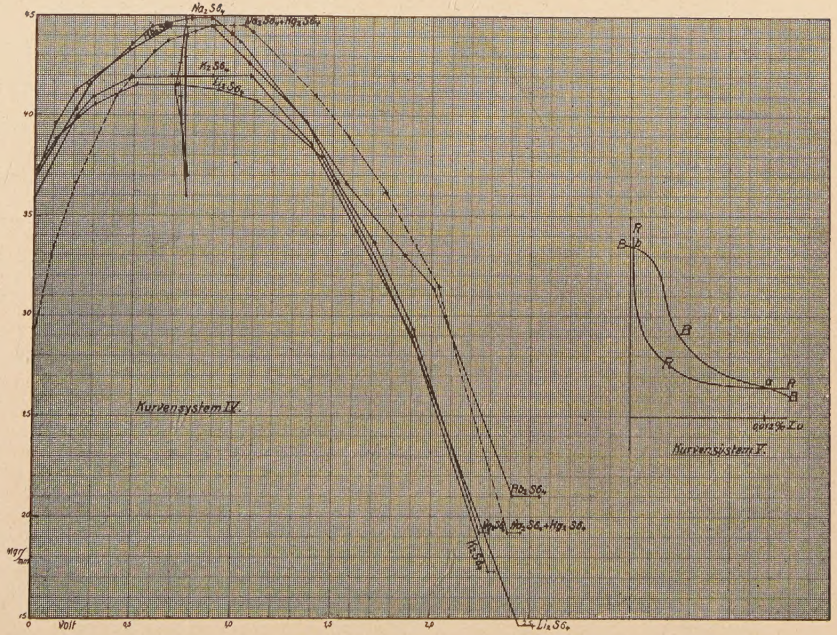
Figur 3.

Figur 4.

Tafel II.


%
Volt
Hg Zn/Zn SO4
Hg Na/Na2 SO4
Hg K/K2 SO4
Hg Rb/Rb2 SO4
Hg Li/Li2 SO4
Kurvensystem II
Hg Rb/Rb2 SO4
Hg K/K2 SO4
Hg Na/Na2 SO4
Hg Li/Li2 SO4
Kurvensystem I

Tafel III.



Tafel IV.